

분말 바이오-숯으로부터 중금속 오염수 처리용 바이오-숯 비드 제조 및 적용

최유림¹ · 노 훈¹ · 이규범¹ · 신복수¹ · 주완호¹ · 김남국¹ · 김진홍¹ · 양재규²
Janardhan Reddy Koduru³ · 조성희⁴ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²광운대학교 교양학부

³광운대학교 환경대학원

⁴효림산업(주)

Production Method of Biochar-bead from Biochar Powder and Its Application for the Removal of Heavy Metal

Yu-Lim Choi¹ · Hoon Roh¹ · Kyu-Beom Lee¹ · Bok-Su Shin¹ · Wan-Ho Joo¹ · Nam-Kook Kim¹
Jin-Hong Kim¹ · Jae-Kyu Yang² · Janardhan Reddy Koduru³ · Sung-Heui Cho⁴ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Division of General Education, Kwangwoon University

³Environmental Graduate School, Kwangwoon University

⁴Hyorim Industries INC.

ABSTRACT

In this study, biochar-bead, prepared from biochar powder derived from woody biomass, was used for removal cadmium ion in aqueous solution. Various mixing ratios of alginate solution and biochar powder were used for the production of round shape biochar-bead. An optimum mixing ratio was selected as 1.5% alginate solution and 20 wt% biochar. The produced biochar-bead was characterized by SEM, FT-IR, and XRD analyses. The adsorption capacity of Cd(II) by biochar-bead was found to be 9.72 mg/g which was higher than that by GAC and PAC. According to this study, round shape biochar-bead is expected to be used as a media for reactive barrier or water filtration.

Key words : Adsorption, Biochar, Cadmium, Pyrolysis

1. 서 론

산업의 발달과 함께 산업체로부터 발생하는 각종 오염 물질의 부적절한 취급 및 처리 등으로 인한 오염이 심각 해지고 있으며, 특히 중금속 오염에 대한 사회적인 관심이 증가되고 있다. 중금속 함유 폐수는, 광산, 군 사격장, 전기 도금 시설, 건설 현장, 교통 설비 및 전기 산업 시설 등과 같은 광범위한 산업 및 군사 시설에서 발생된 후 토양 및 지하수는 물론 하천에 유입됨으로써, 상수원 오염과 식수 오염을 일으키게 되고, 먹이 사슬에 의한 연쇄적인 축적 또는, 직접적인 인체 흡수를 통하여 사람에

게 치명적인 악영향을 끼칠 수 있게 된다. 따라서 중금속에 의한 오염을 방지하기 위하여 많은 처리기술들이 적용되고 있는데, 그 중에서 실용화되고 있는 방법으로는, 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법 및 추출법 등과 같은 물리화학적 처리방법들이다 (Aristidis, and Kallirroy-Ioanna., 2010; Ednilton et al, 2006; Fbio et al, 2008; Shahryar et al, 2011). 응집침전법은 필요 설비의 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 적은 장점을 가지고 있는 반면에, 처리 효율이 낮기 때문에 엄격한 규제 조건에 대처하기에 적합하지 못할 뿐 아니라, 처리 부산물로 발생하게 되는 다량

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

Received : 2015. 10. 22 Reviewed : 2015. 10. 26 Accepted : 2015. 10. 29

Discussion until : 2016. 1. 31

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

의 슬러지에 대한 폐기 처리가 큰 문제이다. 그리고 이온교환수지법은 응집침전법에 비하여 중금속 처리율이 높고, 저농도의 중금속 이온 등 독성 물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 고가의 수지를 사용하여야 하기 때문에 사용 후 이온교환수지에 대한 회수 및 재활용이 병행되지 않을 경우, 다른 방법에 비하여 비경제적인 것으로 알려져 있다.

위의 방법들과 달리, 수용액으로부터 미량의 중금속들을 경제적이면서도 효율적으로 제거할 수 있는 방법으로 떠오른 것이 흡착법이다. 각종 수계에 오염된 중금속들을 흡착방법으로 제거하기 위한 매체로서, 금속산화물, 활성탄, 플라이 애쉬(fly ash), 피트(peat), 활성슬러지, 폐슬러지, 생흡착제 등과 같은 다양한 종류의 천연 또는 합성 흡착제가 다방면으로 연구 개발되고 있다. 현재, 수용액상의 오염물 제거를 위한 목적으로 가장 많이 활용되고 있는 흡착제로서는 비표면적이 클 뿐 아니라, 다양한 기공 분포를 가지고 있는 활성탄이다. 하지만 활성탄은 중금속 처리효율보다는 악취 및 유기오염물질들을 주로 처리하는 흡착제로서 많이 활용되고 있는 실정이다.

활성탄의 유기물 제거에 대한 장점을 지니면서 중금속에 대한 제거능도 우수한 흡착제로서 폐임목 자원을 재활용한 바이오-숯 흡착제 개발에 많은 관심이 주목되고 있다(Lee 2011; Lehmann et al., 2009). 국내에서 한해 발생하는 목질계 폐기물은 연간 581만톤으로 추산되며, 이중 숲 가꾸기 사업을 위해 간벌된 채 그대로 방치되는 양이 연간 246만톤, 개발사업에서 발생한 폐목재가 97만톤, 그 밖의 폐목재도 238만톤에 달한다(Kim et al., 2008). 또한 국내에서 연간 82,000 m³의 폐벌목이 발생되고 있으나 이중 60% 정도만이 재활용되고 있으며, 나머지는 임지내에 폐기된다(Ministry of Agriculture and Forestry, 2000). 대규모 또는 소규모 군 사격장의 경우도 사격장의 입지 환경상 매년 사격장 구조개선 및 운영을 위하여 여러 종류의 임목 부산물들이 대량 발생할 것으로 예상된다. 위와 같은 폐유기자원을 효율적으로 재활용하기 위하여 임목부산물을 공기공급이 제어되는 조건하에서 산화반응의 발열에 의해서 탄소화를 진행시켜 탄소함량이 높은 고체의 탄화수소 혼합물인 분말형의 바이오 숯을 생성하는 것과 이를 흡착제로 이용하려는 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다(Zheng et al., 2010; Laird et al., 2009; Dinesh et al., 2007; Minori U. et al., 2010; Luke et al., 2011; Lu et al., 2012; Cao et al., 2009). 하지만 바이오-숯 분말을 이용하여 중금속을 흡착 처리 하는 경우, 분말활성탄을 이용하는 경우에서와 같이

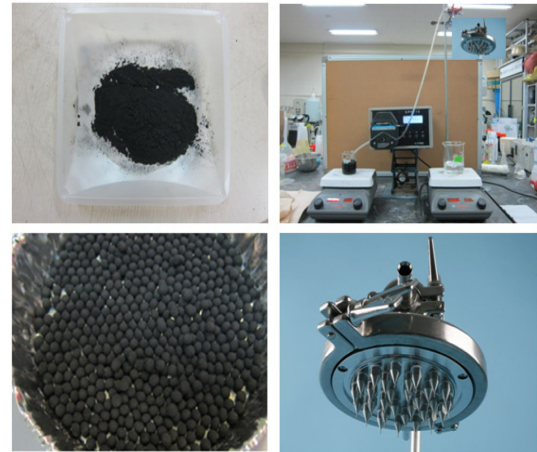


Fig. 1. Biochar bead process.

수중에 바이오-숯이 분말상태로 분산되어 회수 및 재활용에 있어서 제한성을 띄고 있다. 이러한 점 때문에 바이오-숯 분말을 여타 다른 공법에 적용하기엔 반응매질로서 형태가 적합하지 않은 단점이 있다. 이에 투수성 반응벽체의 반응매질 또는 수처리 여과제로서 활용하기 위하여 분말형태에서 구형의 비드형태를 형성하여 사용하는 것이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 바이오-숯을 활용한 중금속 제거에 있어 바이오-숯 분말 형태의 회수 및 재활용의 제한성을 개선하기 위해 다양한 제조 조건에서 구형의 바이오-숯 비드를 제조하였고 반응매질로서의 활용가능성을 평가하였다.

2. 방 법

2.1. 바이오-숯 비드제조

바이오-숯은 경기도 야산에서 수집한 돼지풀(*Ambrosia trifida* L. var. *trifida*)를 수집하여 3일간 건조후 1 cm 크기이하로 분쇄한 후 세라믹용기에 담아 산소가 차단된 상태에서 700°C 온도에서 4시간 동안 열분해를 통해 제조하였다. 700°C는 열분해 온도별 바이오-숯의 중금속 제거 실험을 통해 최적 온도 조건으로 선정됐다(Kalyan Yakkala et al., 2013). Fig. 1에 나타난 바와 같이 바이오-숯 시료를 갈아서 0.5 mm 이하의 탄가루를 체질한 후 제조된 바이오-숯과 알지네이트 용액(1.5%)을 혼합하여 정량펌프를 이용하여 일정한 크기의 노즐을 통과시켜 염화칼슘 용액(3%)에서 칼슘과 나트륨의 이온교환이 충분히 이루어지도록 12시간 동안 교반시켰다. 이후 증류수로 3회 세정하여 상온조건에서 제조된 비드가 건조되도록 48시간 건조한 다음 밀봉하여 보관한 후 물리화학적 특성

규명 및 중금속 처리 실험에 사용하였다. 바이오-숯 비드 제조의 최적조건 선정을 위해 각 제조 조건별 입경과 강도를 비교하였고 강도 비교를 위해 Digital Push-Pull Gauge(FGJN-5, Shimpo)를 이용하여 비드가 파괴 될 때까지 단위체적을 측정하였다.

2.2. 물성분석

제조한 바이오-숯 비드의 비표면적 미세기공크기는 BET(Brunauer Emmett Teller)법 (Micrometrics, ASAP 2010)으로 측정하였으며 바이오-숯 비드의 전자현미경 사진은 SEM(JSM 5410LV, Japan)을 이용하여 촬영하였다. 그리고 제조한 바이오-숯 비드 표면의 관능기, 표면의 결정성 및 미네랄 형태에 대한 특성 분석을 위해 FT-IR (IFS 66/S) 및 XRD(WDS 2000) 분석을 실시하였다.

2.3. 카드뮴 흡착실험

바이오-숯 비드의 중금속 흡착능력을 평가하기 위하여 98% 이상의 고 순도 특급카드뮴 시약(Cd 98%+, Sigma-Aldrich Co.)과 초순수(Milli-Q, Millipore)를 사용하여 1, 5, 10, 20, 30, 40 mg/L의 카드뮴 수용액을 제조하였다. 수용액의 초기 pH는 pH 6으로 일정하게 유지하였다. 선행연구를 통해 pH 7 이하에서는 카드뮴이 주로 흡착에 의해 제거 되지만 pH 7 이상에서는 침전되는 현상이 관찰되어 흡착실험 pH를 6으로 선정하게 되었다. 250 mL의 둥근 플라스크에 제조한 카드뮴 수용액 250 mL씩 넣은 후에 제조한 바이오- 숯 비드 0.12 g을 주입하였다. 흡착은 교반조(shaking incubator, JEIO TECH SI-900R)를 이용하여 25°C에서 150 rpm의 속도로 수행하였다. 또한 흡착평형에 도달할 때까지 카드뮴 이온의 잔여농도를 측정하기 위하여 시료를 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간 단위로 일정량을 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(한일과학, Comi514-R)를 이용하여 4,000 rpm으로 30분간 원심분리 하였고 바이오-숯 비드와 분리된 상등액을 0.45 μ m 멤브레인으로 여과한 후 여액을 4°C 이하에서 냉장보관하면서 24시간내로 여액 내의 잔류 카드뮴 농도를 측정하였다. 수용액중의 카드뮴 이온의 분석은 “수질공정시험법”에 의하여 0.45 μ m 멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 ICP-AES(Perkin Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1,300 Watt, Plasma Flow 1.5 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. ICP 분석시 사용된 카드뮴 표준시약은 1,000 mg/L 저장용액을 희석하여 사용하였다.

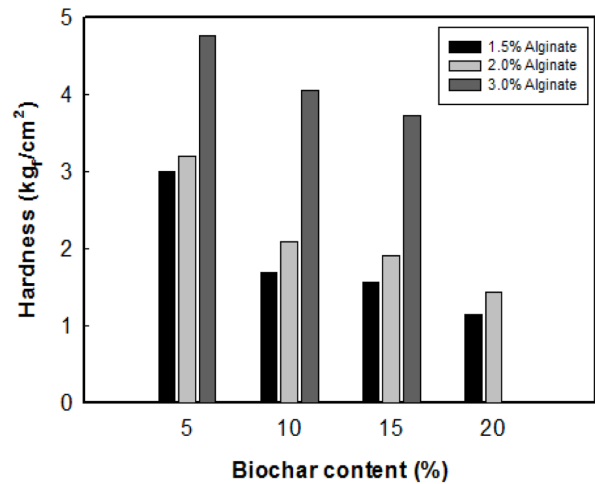


Fig. 2. The hardness of biochar bead.

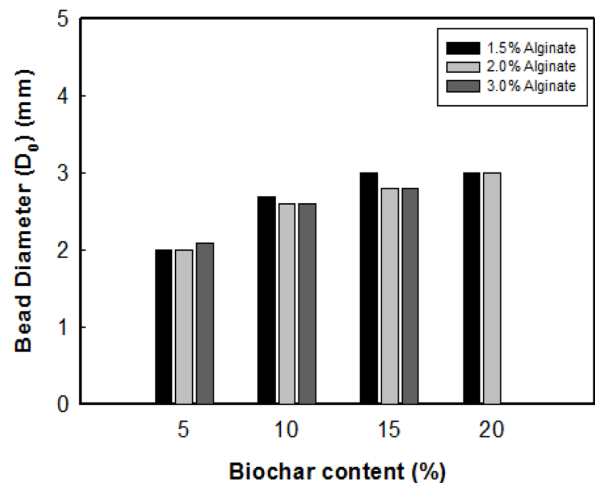


Fig. 3. The diameter of biochar bead.

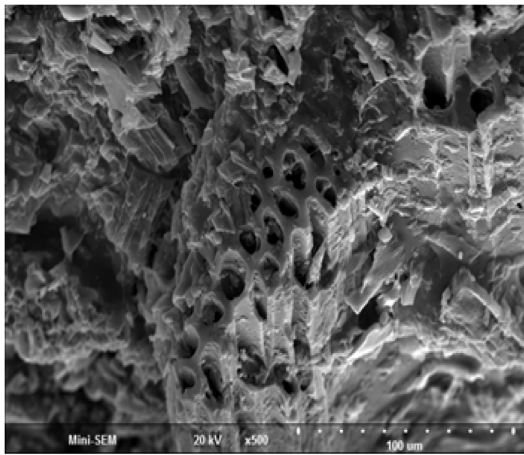
3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오-숯 비드제조

비드가 생성되는 최적의 조건을 결정하기 위하여 나트륨 알지네이트 용액과(1.5, 2, 3%) 바이오-숯 분말(5, 10, 15, 20 wt%)의 양을 달리 혼합하여 바이오-숯 비드를 제조하였다. Fig. 2 및 3에서 나타난 것처럼 알지네이트 용액의 농도가 증가할수록 비드의 크기 및 강도는 증가하였으나 알지네이트 용액의 농도가 2% 이상일 경우엔 구형의 형태를 구현하는데 있어 어려움을 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 바이오-숯 분말의 함량이 높을수록 강도는 감소하는 경향을 나타내고 있으나 흡착체로서 비표면적 및 비드 입경을 만족시킬 수 있는 최적 제조조건은 1.5% 알지네이트와 20% 바이오-숯 분말함량인 것으로 판단되었다.

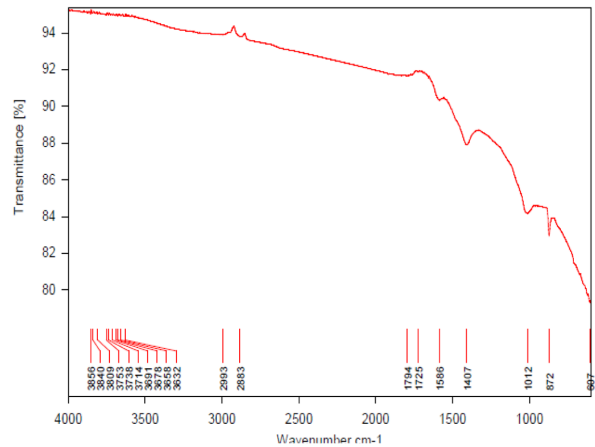
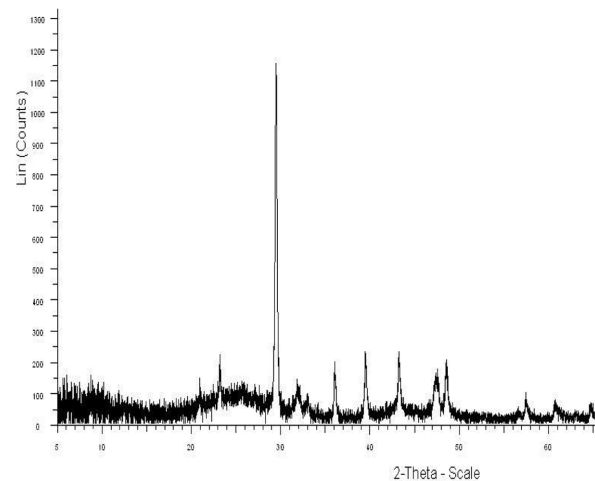
Table 1. Surface area and pore volume of biochar-bead

Parameters	Value
BET surface area (m ² /g)	206.5
Langmuir surface area (m ² /g)	241.5
Micropore area (m ² /g)	191.4
Micropore volume (cm ³ /g)	0.0785
Average pore diameter (nm)	2.8264
Maximum pore volume (cm ³ /g)	0.1459

**Fig. 4.** SEM image of biochar-bead.

3.2. 물성분석

제조한 비드의 비표면적 미세기공크기는 BET(Brunauer Emmett Teller)법 (Micrometrics, ASAP 2010)으로 측정하였다. 바이오-숯 분말과 비드의 비표면적을 비교하였을 경우 바이오-숯 분말의 경우 최대 비표면적은 279.8 m²/g으로 나타났고 비드의 경우 최대 비표면적은 206.5 m²/g으로 나타났다. 바이오-숯 분말을 구형의 비드형태로 만들어도 비교적 높은 비표면적이 유지되었으며 수처리 여과재로 사용되는데 있어 바이오-숯 분말과 비교해도 흡착능이 크게 떨어지지 않고 유용한 여과재로 활용성이 높을 것으로 판단된다. Table 1 및 Fig. 4의 결과에서 나타나듯이 비표면적의 대부분이 Micropore에 의한 것으로 측정되었다. 제조된 비드의 전체기공 중 미세기공의 분율을 계산한 결과 53.8%를 나타내고 있어 비교적 고른 기공부피를 가지고 있다고 판단된다. Fig. 5의 바이오-숯 비드의 FT-IR 분석결과 방향족 관능기(aromatic functional group)를 우세하게 가진 것으로 나타났다. 1794와 1725 cm⁻¹은 방향족 카르보닐(aromatic carbonyl)/ 카르복실(carboxyl) C=O와 일치한다. 1568~1407 cm⁻¹는 방향족 C=C 고리의 진동에 의한 피크, 1012 cm⁻¹은 에테르(ether) C-O 와 알코올 C-O 진동 피크를 나타낸다. Fig.

**Fig. 5.** FT-IR spectrum of biochar-bead.**Fig. 6.** X-ray diffraction peak of biochar-bead.

6의 XRD 분석결과, 2θ=30 부근의 피크는 결정구조가 낮은 셀룰로오스 생성에 의해서 나타난 것으로 여겨진다. 2θ=40~50 부근은 난층 카본구조의 형태를 나타내고 있다는 것을 의미한다.

3.3. 카드뮴 흡착실험

Fig. 7은 바이오-숯 비드 주입량을 0.12 g/L, 카드뮴 주입농도를 1~40 ppm으로 변화시킨 상태에서 완충용액을 사용하여 pH 6에서 4시간 동안 흡착실험을 진행하여 얻어진 카드뮴의 등온흡착 결과를 흡착 후의 용액상(C_e, mg/L) 및 흡착제에 흡착된(q, mg/kg) 카드뮴의 양으로서 도시하여 나타낸 것이다. 바이오-숯 비드에 의한 중금속 최대흡착량을 타 흡착제와 비교하여 Table 2에 정리하였다. 바이오-숯 비드에 의한 Cd(II)의 제거량을 동일 pH에서 제올라이트, GAC 그리고 PAC에 의한 제거량과 비교

한 결과, 바이오-숯 비드는 활성탄보다 약 3배 가량 크게 얻어졌으나 제올라이트보다는 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 바이오-숯 비드의 넓은 비표면적과 비표면적이 대부분 Micropore로 이루어진 점, 양이온 중금속과 착화물을 형성할 수 있는 관능기를 가지고 있기 때문으로 판단된다. 선행연구에서 실시한 분말형태 바이오-숯의 Cd(II) 흡착능은 11.63 mg/g을 나타내었다(Kalyan Yakkala et al., 2013). 바이오-숯 비드를 사용하여 얻어진 카드뮴 흡착능 9.73 mg/g은 바이오-숯 분말을 사용한 카드뮴의 제거능에 비해 떨어지는 결과를 보였으나 중금속 제거 특성을 유지하면서 분말형태의 단점인 회수 및 재이용성을 높일 수 있는 점 때문에 반응매질로서의 활용가능성이 높은 것으로 판

Table 2. Maximum adsorbed amount of Cd(II) onto biochar-bead

Absorbent	pH	Amount (/g)	Work
		Cd(II)	
Zeolite	5.5	130.4	(A)
GAC	5	3.40	(B)
PAC	5	3.40	(B)
Biochar bead	6	9.73	This work

(A) P. Huang et al., 2001.

(B) Y.S. Ho et al., 1998.

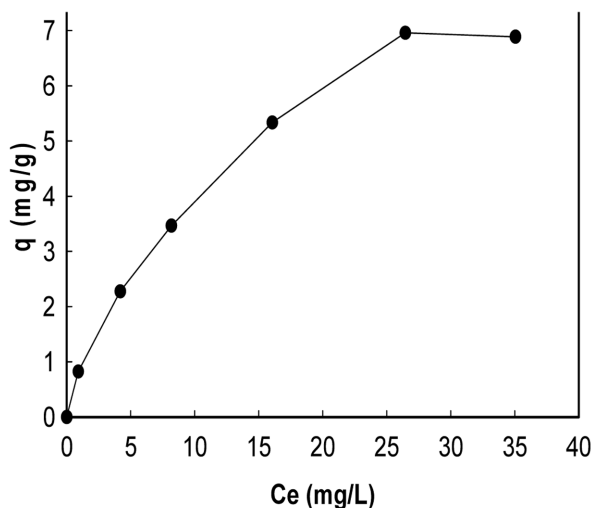


Fig. 7. Adsorption isotherm of Cd(II) by biochar-alginate beads at pH 6.0.

Table 3. Isotherm constants for adsorption of Cd(II) onto biochar-bead

Adsorbate	Langmuir			Freundlich	
	a (dm ³ /g)	b (mg/g)	r^2	l/n	k (dm ³ /g)
Cd(II)	0.080	9.737	0.9793	0.607	1.082

단된다. 실험결과를 Langmuir와 Freundlich의 흡착등온식에 적용한 결과 Table 2와 같이 Freundlich 등온식의 r^2 이 0.9923으로 0.9793을 나타낸 Langmuir보다 더 잘 표현되었다.

4. 결 론

알지네이트 용액의 농도가 증가할수록 비드의 크기 및 강도는 증가하였으나 농도가 2% 이상일 경우엔 구형의 형태를 구현하는데 있어 어려움을 나타내었다. 바이오-숯 분말의 함량이 높을수록 강도는 감소하는 경향을 나타내고 있으나 흡착제로서 비표면적 및 비드 입경을 만족시킬 수 있는 최적 제조조건은 1.5% 알지네이트 용액에 용액 대비 20% 바이오-숯 분말함량이 가장 적합한 것으로 나타났다.

바이오-숯 비드의 물성분석 결과 비표면적은 206.5 m²/g을 보였고 FT-IR을 통해 방향족 관능기(aromatic functional group)가, XRD 분석을 통해 난층 카본구조 및 셀룰로오스 결정구조가 관찰 되었다.

중금속 흡착능력을 평가하기 위해 카드뮴 흡착실험을 실시한 결과 흡착능이 9.73 mg/g을 나타냈고 GAC, PAC에 비해 약 3배정도 높은 흡착능을 보였고 Zeolite보다는 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 분말형태의 바이오-숯에 비해 Cd(II)에 대한 흡착능력이 떨어지기는 하나 중금속 제거 특성을 유지하면서 분말형태의 단점인 회수 및 재이용성을 개선할 수 있었다.

본 연구 결과 중금속 제거에 있어 회수 및 재이용 할 수 있는 투수성 반응벽체의 반응매질 및 수처리 여과제로써 구형태의 바이오-숯 비드의 활용가능성은 매우 높은 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “GAIA Project(No.173-111-038)”와 토양지하수오염방지기술개발사업(과제번호2014000540006) 일환으로 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행으로 수행되었다.

References

- Aristidis, N.A. and Kallirroy-Ioanna, G.I., 2010, Development of a sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for electrothermal atomic absorption spectrometry by using a hydrophobic sorbent material: Determination of lead and cadmium in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **668**, 35-40.
- Cao, X., Ma, L., Gao B., and Willie H., 2009, Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3285-3291.
- Dinesh, M., Charles, U.P.Jr, Mark. B., Fran, S., Ben, Y., Javeed, M., Philip, H.S., Maria, F.A.-F., Vicente, G.-S., and Henry, G., 2007, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 57-73.
- Ednilton, M.G., Adriana, da S., and Valfredo, A.L., 2006, Pre-concentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC, *J. Hazard. Mater.*, **B136**, 757-762.
- Fbio, K., Fbio, F.S., Rbia, K., Alexandre, L.S., and Pedro, V.O., 2008, Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure, *Talanta*, **75**, 246-252.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, **70**, 115-124.
- Huang, P. and Fuerstenau, D.W., 2001, The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **177**, 147-156.
- Kalyan Yakkala, Yu, M.R., Roh, H., Yang, J.K., and Chang, Y.Y., 2013, Buffalo weed (*Ambrosia trifida* L. var. *trifida*) bio-char for cadmium (II) and lead (II) adsorption in single and mixed system, *Desalin. Water Treat.*, **51**, 7732-7745.
- Kim, J.D., Park, J.S., Doh, I.H., and Bae, J.K., 2008, Technologies and Strategies for woody biomass waste-to-energy, *J. of KORRA*, **16-2**, 97-111.
- Laird, D.A., Brown, R.C, Amonette, J.E., and Lehmann. J., 2009, Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar, *Biofuel. Bioprod. Bior.*, **3**, 547-562.
- Lehmann, J. and Joseph, S., 2009, Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, Ltd.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., and Wang, S.R.Q., 2012, Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water Res.*, **46**, 854-862.
- Luke, B. and Marta, M., 2011, The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environ. Pollut.*, **159**, 474-480.
- Ministry of Agriculture and Forestry, 2000, Utilization of Discarded Tree Debris for Commercial Production of Activated Carbon.
- Minori, U., Isabel, M.L., Thomas, K.K., Chang, S., Lynda, H.W., and James E.R., 2010, Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil, *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 5538-5544.
- National Institute of Forest Science of Korea, 2011, Development of new oil feild using wood, Forestry information, 88-92.
- Shahryar, A., Kobra, K., and Freshteh, A., 2011, Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry, *Food Chem.*, **128**, 254-257.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., and Rajagopalan, N., 2010, Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 121-126.